

26. 1. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

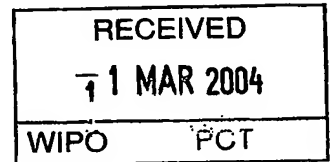
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 1月24日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-016274
[ST. 10/C]: [JP 2003-016274]

出 願 人
Applicant(s): 東亜合成株式会社
タカラスタンダード株式会社

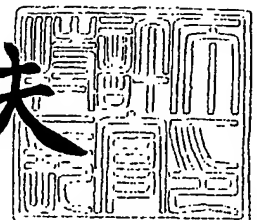


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 S50124G1

【提出日】 平成15年 1月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会社
社機能製品研究所内

【氏名】 杉浦 晃治

【特許出願人】

【識別番号】 000003034

【氏名又は名称】 東亜合成株式会社

【代表者】 福澤 文士郎

【電話番号】 (03)3597-7224

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043432

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 抗菌効果に優れる銀系ガラス質抗菌剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Ag₂Oを0.1～2質量%、ZnOを40.5～49質量%、SiO₂を6～9.5質量%、B₂O₃を30.5～39.5質量%、アルカリ土類金属酸化物を2～10質量%、およびNa₂Oを6～7.5質量%を含有するガラス質抗菌剤。

【請求項 2】

請求項 1 記載のガラス質抗菌剤にCeO₂を5質量%以下含有することもあるガラス質抗菌剤。

【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 記載のガラス質抗菌剤を含有する抗菌性樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項 1 または請求項 2 記載のガラス質抗菌剤を含有する抗菌性製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は銀および亜鉛を含有するガラス質抗菌剤並びに当該抗菌剤を含有する抗菌性樹脂組成物または抗菌性製品に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から無機系の抗菌剤として、銀や銅などの抗菌性金属をアパタイト、ゼオライト、ガラス、リン酸ジルコニウム、シリカゲルなどに担持させたものが知られている。これらは有機系の抗菌剤と比較して、安全性が高いうえ、揮発および分解しないため抗菌効果の持続性が長く、しかも耐熱性にすぐれる特徴を有している。そのため、これらの抗菌剤と各種高分子化合物とを混合して得られた抗菌性樹脂組成物を用いて繊維状、フィルム状または各種成形体などに加工した抗菌性製品として、各種用途に用いられている。

【0003】

なかでも、銀、銅および亜鉛などの抗菌性金属を含有するガラス質抗菌剤は、ガラスの粒度、屈折率および抗菌性金属の溶出性など、目的に応じて容易に制御することができる特性を活かし、各種用途の抗菌性樹脂組成物中に配合され、利用されている。

【0004】

例えば、銀を含有するガラス質抗菌剤が提案されている（例えば、特許文献1参照）。また、亜鉛を高濃度で含有するガラス質抗菌剤が提案されている（例えば、特許文献2参照）。

しかし、従来の銀を含有するガラス質抗菌剤（銀系ガラス質抗菌剤とも称する）は、銀含有量が比較的低濃度でも抗菌効果が高い利点を有する反面、樹脂に練り込み加工する際の熱や樹脂加工後の紫外線暴露などの影響で、樹脂自体の変質や劣化を促進したり、樹脂加工製品が変色するなど、樹脂加工製品が本来有する優れた特性を損なうことが多いという問題があった。また、抗菌性成分として銀のみを含有したガラス質抗菌剤は、ABS樹脂やアクリル樹脂などの特定の樹脂に対して練り込み加工した場合、抗菌効果が発現しにくいこともあった。

【0005】

一方、亜鉛のみを高濃度で含有したガラス質抗菌剤は、樹脂に練り込み加工した際に樹脂の変質、劣化および変色は少ないものの、銀を含有するガラスと比較して抗菌性が低い場合があり、樹脂組成物において抗菌効果を十分発揮させようとすると、樹脂への添加量を多くせざるを得ず、やはり樹脂本来の物性を低下させてしまう問題があった。

【0006】

これらの問題を解決するために、銀および亜鉛を同時に含有するガラス質抗菌剤が提案されている。

例えばリン酸を含有する組成の例としては、 Ag_2O を0.2～5重量%、 ZnO を1～50重量%、 P_2O_5 を30～80重量%、 CaO を1～20重量%、 CeO_2 を0.1～5重量%含有するガラス質抗菌剤が提案されている（例えば、特許文献3参照）。また、 Ag_2O を0.5～10重量%、 ZnO を5.0～

35重量%、 B_2O_3 を5~15重量%、 P_2O_5 を30~60重量%、 CeO_2 を0.1~5重量%含有するガラス質抗菌剤が提案されている（例えば、特許文献4参照）。また、 Ag_2O を0.1~5重量%、 $MgO+CaO+BaO+ZnO$ を1~50mol%、 P_2O_5 を30~60mol%、 B_2O_3 を2~40mol%、 Al_2O_3 を15mol%以下、アルカリ金属を15mol%以下含有するガラス質抗菌剤が提案されている（例えば、特許文献5および特許文献6参照）。また、 Ag_2O を0.1~5重量%、 ZnO を1~40mol%、 P_2O_5 を45~67mol%、 B_2O_3 を0~20mol%、 Al_2O_3 を5~20mol%、アルカリ金属を0~15mol%含有するガラス質抗菌剤が提案されている（例えば、特許文献7参照）。また、 Ag_2O を0.03~5mol%、 $ZnO+BaO$ を0~30mol%、 B_2O_3 を0~20mol%、 TiO_2+CeO を0~2.5重量%、 SiO_2 を0~5mol%、を10~30重量%、 $MgO+CaO$ を20~55mol%、 Na_2O を5~25mol%、 P_2O_5 を40~55mol%、 PbO を0~5mol%含有するガラス質抗菌剤が提案されている（例えば、特許文献8参照）。また、 Ag_2O を0.3~1重量%、 ZnO を35~45mol%、 P_2O_5 を40~55mol%、 B_2O_3 を1~10mol%、 Al_2O_3 を5~15mol%含有するガラス質抗菌剤が提案されている（例えば、特許文献9参照）。また、 Ag_2O を0.01~1重量%、 ZnO を35~45mol%、 P_2O_5 を40~55mol%、 B_2O_3 を1~10mol%、 Al_2O_3 を5~15mol%含有するガラス質抗菌剤が提案されている（例えば、特許文献10参照）。

【0007】

また、リン酸を含有しない組成の例としては、 B_2O_3 を20~50重量%、 ZnO を50~80重量%、アルカリ土類金属酸化物を10重量%以下、 Ag_2O を2重量%含有する溶解性ガラス質抗菌剤が提案されている（例えば、特許文献11参照）。また、 B_2O_3 を40~80mol%、 ZnO を5~40mol%、 Na_2O を5~20mol%、 Ag_2O を2重量%含有する溶解性ガラス質抗菌剤が提案されている（例えば、特許文献12参照）。また、 Ag_2O を0.1~5重量%、 $ZnO+MgO+CaO+BaO$ を35~60重量%、 SiO_2 を10

～50重量%、 Al_2O_3 を0～20重量%、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}$ を0～20重量%、 B_2O_3 を10～54重量%、 TiO_2 を0～10重量%、 La_2O_3 を0～10重量%含有するガラス質抗菌剤が提案されている（例えば、特許文献13参照）。また、 Ag_2O を0.05～5重量%、 ZnO を0～30重量%、 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{BaO}$ を0～20重量%、 SiO_2 を10～60重量%、 Al_2O_3 を0～20重量%、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}$ を0～4.9重量%、 B_2O_3 を10～60重量%含有するガラス質抗菌剤が提案されている（例えば、特許文献14参照）。

【0008】

しかし、銀を含有し P_2O_5 を主成分とするガラス質抗菌剤は、耐温水性に劣ることが知られている。たとえば、このような抗菌剤を樹脂に練り込み加工した樹脂加工製品は、50℃を超える温度の熱水などに長時間浸漬すると、樹脂加工製品が変色したり製品表面が腐食されてザラザラに荒れる問題があった。一方、 B_2O_3 を主成分とするガラスは硬度が硬いため、樹脂に練り込み加工する際に用いる混合機や樹脂成形機の金属表面を研磨し、削れた金属粉が樹脂組成物中に混合することによって、最終樹脂製品を暗色化するという問題が生じる。また、 B_2O_3 も多量にガラスに含有させると、 P_2O_5 同様に耐温水性に劣ることに起因する問題が生じることがあった。

【0009】

様々な樹脂の加工製品に対応できるような高い抗菌効果を発現するためには、できるだけ高濃度で亜鉛を含有し、さらに銀を適量含有するガラス組成が有効である。しかし、ガラス骨格形成成分である P_2O_5 および B_2O_3 をできるだけ低濃度に保たなければ、相対的にガラス組成中の ZnO 濃度を多く含有することができない。樹脂加工製品に配合した際の耐温水性や変色性、硬度などの不具合を解決することはできない。また、高濃度に亜鉛を含有し、さらに還元されやすい銀を配合した組成物は、実験室レベルの少量での試作は容易にできるが、数百kg以上の商業的な生産の場合には、ガラスが着色してしまう問題があった。従って、高い抗菌効果を有する銀と高濃度の亜鉛とを含有したガラスからなる抗菌剤を量産することは容易ではなかった。

【 0 0 1 0 】

【特許文献 1】

特開平 0 3 - 1 2 4 8 1 0 号 (特許請求の範囲)

【特許文献 2】

特開 2 0 0 1 - 2 6 4 3 8 号 (特許請求の範囲)

【特許文献 3】

特開 2 0 0 0 - 1 9 1 3 3 9 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 4】

特開平 1 1 - 2 2 8 1 7 1 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 5】

特開 2 0 0 1 - 2 4 7 7 2 6 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 6】

特開 2 0 0 1 - 2 4 7 3 3 6 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 7】

特開 2 0 0 1 - 2 4 7 3 3 3 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 8】

特開平 8 - 4 8 5 3 9 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 9】

特開平 9 - 2 1 6 9 9 9 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 1 0】

特開平 8 - 1 7 5 8 4 3 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 1 1】

特開 2 0 0 0 - 2 8 1 3 8 0 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 1 2】

特開平 8 - 3 3 3 4 7 6 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 1 3】

特開 2 0 0 0 - 3 0 2 4 7 8 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 1 4】

特開 2 0 0 0 - 2 0 3 8 7 6 号公報 (特許請求の範囲)

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、様々な樹脂に配合して高い抗菌性を発揮すると共に耐変色性、耐温水性などにも優れ、商業レベルの生産量で容易に生産できるガラス質抗菌剤を提供することを課題とするものである。更に、当該ガラス質抗菌剤を含有する抗菌性樹脂組成物および抗菌性製品を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、非常に限られたガラス組成範囲を有する特定のガラスが上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明の抗菌剤は、 Ag_2O を0.1～2質量%、 ZnO を40.5～49質量%、 SiO_2 を6～9.5質量%、 B_2O_3 を30.5～39.5質量%、アルカリ土類金属酸化物を2～10質量%、および Na_2O を6～7.5質量%を含有するガラス質抗菌剤であり、これに CeO_2 を5質量%以下含有することもあるガラス質抗菌剤であり、当該ガラス質抗菌剤を含有する抗菌性樹脂組成物または当該ガラス質抗菌剤を含有する抗菌性製品である。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

○抗菌剤

本発明の抗菌剤は、 Ag_2O を0.1～2質量%、 ZnO を40.5～49質量%、 SiO_2 を6～9.5質量%、 B_2O_3 を30.5～39.5質量%、アルカリ土類金属酸化物を2～10質量%、および Na_2O を6～7.5質量%を含有するガラス質抗菌剤であり、これに CeO_2 を5質量%以下含有することもあるガラス質抗菌剤である。

【0014】

本発明のガラス質抗菌剤中で抗菌性能を付与する成分である Ag_2O の含有割合は、0.1～2質量%であり、好ましくは0.4～1.5質量%であり、更に

好ましくは0.6～1.4質量%である。 Ag_2O はガラス化しにくく、2質量%より多く配合しても、ガラス化しなかった金属銀が析出してしまう場合がある。また、析出した金属銀によりガラスを着色させる不具合を生じる場合もある。一方、 Ag_2O が0.1質量%より少ないと本発明のガラスの抗菌性が不十分となる場合がある。

【0015】

本発明のガラス質抗菌剤中で Ag_2O とともに抗菌性能を付与する成分である ZnO の含有割合は、40.5～49質量%であり、好ましくは42～48.5質量%であり、更に好ましくは43～48質量%である。 ZnO を49質量%より多く配合すると、ガラス化が極めて難しくなり、量産時に熔融ガラスを冷却する際にガラスが着色してしまう問題を生じる場合がある。一方、 ZnO が40.5質量%より少ないと本発明のガラスの抗菌性が不十分となる場合がある。

【0016】

本発明のガラス質抗菌剤中の SiO_2 成分はガラスの骨格を形成する成分であり、本発明におけるガラス質抗菌剤中の SiO_2 の含有割合は6～9.5質量%であり、好ましくは6.5～9質量%であ、更に好ましくは7～8.5質量%である。 SiO_2 を9.5質量%より多く配合すると、これを配合した樹脂加工製品の抗菌性、特に耐水性試験後の抗菌性が発現しにくくなる場合がある。一方、 SiO_2 が6質量%より少ない場合には、ガラス化が困難となる場合がある。

【0017】

本発明のガラス質抗菌剤中の B_2O_3 成分はガラスの骨格を形成する成分であり、本発明のガラス中の B_2O_3 の含有割合は30.5～39.5質量%であり、好ましくは30.9～35.5質量%であ、更に好ましくは31.0～34.5質量%である。 B_2O_3 を39.5質量%より多く配合すると、これを配合した樹脂加工製品の色彩が黒ずみ暗色化する傾向が高くなるうえ抗菌性成分の ZnO の含有量が相対的に減少することで抗菌性、特に温水または熱水処理後の抗菌性が発現しにくくなる場合がある。一方、 B_2O_3 が30.5質量%より少ない場合には、ガラス化が極めて難しくなり、量産時に熔融ガラスを冷却する際にガラスが着色してしまう問題を生じる場合がある。

【0018】

本発明のガラス質抗菌剤中のアルカリ土類金属酸化物には MgO 、 CaO 、 SrO および BaO などがあげられ、ガラス化のしやすさおよびガラス自体の耐着色性を考慮すると好ましくは CaO または BaO である。ガラス質抗菌剤中のアルカリ土類金属酸化物のガラス原料調合物に対する含有割合は2～10質量%であり、好ましい割合は3～8質量%であ、更に好ましい割合は4～7.5質量%である。アルカリ土類金属酸化物が10質量%より多く含有するガラスは抗菌成分である ZnO などの割合を低下させることで抗菌効果が発現しにくくなったり、 B_2O_3 および SiO_2 のガラス骨格形成成分の割合を低下させることでガラス化が困難となる場合がある。一方、アルカリ土類金属酸化物が2質量%未満でもガラス化が困難となる場合がある。

【0019】

本発明のガラス質抗菌剤中の Na_2O の含有割合は6～7.5質量%である。 Na_2O を7.5質量%より多く含有するガラスは相対的に抗菌成分である ZnO などの割合を低下させることで抗菌効果が発現しにくくなったり、 B_2O_3 および SiO_2 のガラス骨格形成成分の割合を低下させることでガラス化が困難となる場合がある。一方、 Na_2O が6質量%未満では抗菌効果が不十分となる場合がある。

【0020】

本発明のガラス質抗菌剤中の CeO_2 の含有割合は、5質量%以下であり、好ましくは2質量%以下である。 CeO_2 を5質量%より多く含有するガラスは、相対的に必須である他のガラス成分の割合を低下させることで抗菌効果が発現しにくくなったり、ガラス骨格形成成分の割合を低下させることでガラス化が困難となる場合がある。一方、 CeO_2 が含有されない場合ではガラス自体が着色しやすくなる場合がある。

【0021】

本発明におけるガラス質抗菌剤は、ガラス骨格形成成分が少ないためガラス化し難いことがある。また、還元されやすい Ag_2O を配合することで着色したりガラス化し難い傾向がある。そこでガラス原料調合物に特定の酸化剤を加えるこ

とで Ag_2O を還元させにくくし、着色がなくかつ抗菌活性が安定したガラスを調製することも可能である。

この酸化剤の好ましい成分は硝酸アンモニウム、硝酸ナトリウム、硝酸亜鉛、硝酸銀、硝酸バリウム、硝酸カルシウム、硝酸マグネシウムなどの硝酸塩、酸化アンチモン、砒素化合物があげられるが、安全性やガラスに残存して影響をおよぼすことがないことから硝酸塩が最も好ましい。この酸化剤の配合割合は、 Ag_2O 、 ZnO 、 SiO_2 、 B_2O_3 、アルカリ土類金属酸化物、および Na_2O を含有し、 CeO_2 含有することもある本発明の抗菌剤の原料（本発明の抗菌剤の原料と称する）中 0.5～20 質量% が好ましい。

【0022】

本発明における必須のガラス形成成分は、 Ag_2O 、 ZnO 、 SiO_2 、 B_2O_3 、アルカリ土類金属酸化物および Na_2O などであるが、上記各ガラス成分が本発明の組成範囲内であれば、所望によりその他のガラス形成成分を追加することができる。但し、 Al_2O_3 および P_2O_5 は、本発明のガラス質抗菌剤の耐水性を低下させる傾向が高いため好ましくない成分である。好ましい例としては、 ZrO_2 、 TiO_2 などがあり、所望により、 Li_2O および K_2O 並びにフッ化ナトリウムおよびフッ化アルミニウムなどのフッ素化合物などの所謂「修飾成分」を適宜含有させることができる。これらは、ガラスの熔融や成形性を容易にするのに有効であるが、ガラス形成成分も合せて多量に含有させると、ガラスの耐水性が低下したり本発明における特徴が損なわれる恐れがあるので、本発明の抗菌剤の原料に対して多くとも 2 質量% 以下とするのが好ましく、より好ましくは 1 質量% 以下である。

【0023】

本発明のガラス質抗菌剤を樹脂に配合するときは、通常粉末状で使用され、一般的には樹脂への分散加工上、平均粒径で $30\mu\text{m}$ 以下のものが好ましく、特に繊維製品や塗料、フィルムなどに加工する場合には、製品の物性低下を生じさせないために平均粒径 $15\mu\text{m}$ 以下、最大粒径 $20\mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。但し、本発明のガラス質抗菌剤は、粒径が細かいほど樹脂変色を生じさせやすく二次凝集などによる加工性不良を生じやすい傾向があることから、平均粒径は 3μ

mから15 μ mの間にすることがより好ましい。また、本発明のガラス質抗菌剤は、熔融後冷却した塊状のガラスを粉碎により粒度を調製することで粗粒物が混入するおそれがあるため、粉碎後に篩を通すなどにより粗粒物を除去することが好ましい。

【0024】

本発明のガラス質抗菌剤の製造に当たっては、既知の製造方法を採用できる。一般には、ガラスの原料調合物またはこの原料調合物に酸化剤を加えたものを熔融窯で900～1700℃で熔融した後、熔融物を急冷して、得られた塊状ガラスを粉碎することにより所望のガラス粉末を得ることができる。

【0025】

本発明の抗菌剤は、従来と比較して優れた抗菌性を発揮させるために、ZnOの含有量が多く、ガラス骨格形成成分であるSiO₂およびB₂O₃濃度が従来のガラス質抗菌剤に比較して低いので、特に商業レベルでの量産製造時にはガラス化が難しいことがある。このことから、適当な熔融温度で溶解し、熔融物の冷却特性に合った急冷手段を用いることで、容易にガラス状のものが得られる。なお、冷却スピードが遅いと一部原料成分が析出して着色したり、部分的にガラスでなくなり、不均一な組成物となってしまう場合がある。

【0026】

冷却効果を高めるには、熔融物と冷却体との接触面積を大きくすることが有効であり、例えば水などの冷媒で冷却された金属ローラーでガラスの熔融物を高速で通すことにより、極めて大きな冷却効果が得られ、この冷却方法を用いれば、ガラス化は容易となる。また、この方法により冷却すると、ローラー間から出たガラスは薄い板状に成形されているので、粉末状に粉碎することも極めて容易に行うことができる。

【0027】

本発明の抗菌剤を樹脂に練り込んだ場合、抗菌性能は樹脂成形品の表面に存在する抗菌剤により発現するが、樹脂成形品を摩擦、洗浄または洗濯などを行う際に、この抗菌剤が樹脂成形品の表面から脱落することがある。脱落が著しい場合には抗菌効果が低下し、極めて短期間に効果が消失してしまう場合もある。

本発明の抗菌剤を樹脂などに練り込み加工する場合、抗菌剤と樹脂との密着性または接着性を向上させることによって、抗菌剤の分散性の向上および樹脂組成物表面からの抗菌剤の脱落を防止することができる。この場合は、シランカップリング剤やシリコンオイルなど表面処理剤によりガラス質抗菌剤粉末の表面を処理することも可能である。

【0028】

本発明に用いられる表面処理剤は、用途や樹脂の種類、加工方法などにより適宜最適なものを選択すればよく、従来より無機粉体の表面処理に用いられる処理剤であればいずれも使用可能であり、特に制限はない。

表面処理剤の具体例としてビニルトリエトキシシランやビニルトリメトキシシランなどのビニルシラン類、 γ -(メタクリロキシプロピル)トリメトキシシランや γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどの(メタ)アクリロキシシラン類またはグリシドキシシラン類、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシチタン、アルミニウムエチラートなどのカップリング剤、ジメチルシリコン、メチルフェニルシリコン、メチルヒドロジェンシリコン、反応性シリコン、非反応性シリコンなどのシリコンオイルなどが挙げられる。

【0029】

表面処理の方法は、特に制限はなく、従来より無機系粉体の表面処理法として知られているいかなる方法でもよい。例えば、乾式法、湿式法、スプレー法、ガス化法などがある。効率的な表面処理方法としては、ガラスを粉末状に粉碎する際に塊状のガラスと一緒に表面処理剤を混合したものを粉碎機で粉碎すると表面処理も同時に実施することができる。

【0030】

本発明の抗菌剤は、単独で用いることができるが、他の抗菌剤と併用すると、様々な加工や要求性能に見合うように抗菌性を一層高めることができる。

本発明の抗菌剤と併用する抗菌剤は、銀および／または亜鉛を担持させた無機化合物や有機系の抗菌剤を使用することが可能である。銀および／または亜鉛を担持させる無機化合物としては、例えば以下のものがある。即ち、活性アルミナ、シリカゲルなどの無機系吸着剤、ゼオライト、リン酸カルシウム、リン酸ジル

コニウム、リン酸チタン、チタン酸カリウム、含水酸化ビスマス、含水酸化ジルコニウム、ハイドロタルサイトなどの無機イオン交換体がある。また、酸化亜鉛や本発明のガラス質抗菌剤とはガラス組成の異なるガラス質抗菌剤でも粒径や溶解性などが異なるものを配合することにより抗菌効果がさらに向上する場合もある。

【0031】

また、有機系抗菌・防カビ剤を添加することにより、効果の速効性、防カビ効果向上をはかることもできる。有機系の抗菌剤に特に限定はなく、例えば以下のものがある。即ち、第4アンモニウム塩系化合物、グリセリン脂肪酸エステル（例えば脂肪酸モノグリセライド）、ビグアナイド類化合物、プロノポール、フェノール系化合物、アニリド系化合物、ヨウ素系化合物、イミダゾール系化合物、チアゾール系化合物、イソチアゾロン系化合物、トリアジン系化合物、ニトリル系化合物、キトサン、トロポロン系化合物および有機金属系化合物（ジンクピリチオン、OBPA）などのものがある。

【0032】

本発明の抗菌剤には、樹脂への練り込み加工性やその他の物性を改善するため、必要に応じて種々の添加剤を混合することもできる。具体例としては酸化亜鉛や酸化チタンなどの顔料、リン酸ジルコニウムやゼオライトなどの無機イオン交換体、染料、酸化防止剤、耐光安定剤、難燃剤、帯電防止剤、発泡剤、耐衝撃強化剤、ガラス繊維、金属石鹸などの滑剤、防湿剤および増量剤、カップリング剤、核剤、流動性改良剤、消臭剤、木粉、防黴剤、防汚剤、防錆剤、金属粉、紫外線吸収剤、紫外線遮蔽剤などがある。

【0033】

本発明の抗菌剤を樹脂と配合することにより抗菌性樹脂組成物を容易に得ることができる。用いることができる樹脂の種類は特に制限はなく、天然樹脂、合成樹脂、半合成樹脂のいずれであってもよく、また熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。具体的な樹脂としては成形用樹脂、繊維用樹脂、ゴム状樹脂のいずれであってもよく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニル、ABS樹脂、AS樹脂、MBS樹脂、ナイロン樹脂、ポリエステル、ポリ

塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアセタール、ポリカーボネイト、PBT、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタンエラストマー、ポリエステルエラストマー、メラミン、ユリア樹脂、四フッ化エチレン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、レーヨン、アセテート、アクリル、ポリビニルアルコール、キュプラ、トリアセテート、ビニリデンなどの成形用または繊維用樹脂、天然ゴム、シリコーンゴム、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンゴム、フッ素ゴム、ニトリルゴム、クロルスルホン化ポリエチレンゴム、ブタジエンゴム、合成天然ゴム、ブチルゴム、ウレタンゴムおよびアクリルゴムなどのゴム状樹脂がある。また、本発明の抗菌剤を天然繊維の繊維と複合化させて、抗菌繊維を作製することもできる。

【0034】

本発明の抗菌剤の抗菌性樹脂組成物における配合割合は、抗菌性樹脂組成物 100 質量部に対して 0.03～5 質量部が好ましく、0.1～2.0 質量部がより好ましい。0.03 質量部より少ないと抗菌性樹脂組成物の抗菌性が不十分である場合があり、一方、5 質量部より多く配合しても抗菌効果の向上がほとんどなく非経済的な上、樹脂物性の低下が著しくなる場合がある。

【0035】

本発明の抗菌剤を樹脂へ配合し樹脂成形品とする加工方法は、公知の方法がどれも採用できる。例えば、(1) 抗菌剤粉末と樹脂とが付着しやすくするための添着剤や抗菌剤粉末の分散性を向上させるための分散剤を使用し、ペレット状樹脂またはパウダー状樹脂をミキサーで直接混合する方法、(2) 前記のようにして混合して、押し出し成形機にてペレット状に成形した後、その成形物をペレット状樹脂に配合する方法、(3) 抗菌剤をワックスを用いて高濃度のペレット状に成形後、そのペレット状成形物をペレット状樹脂に配合する方法、(4) 抗菌剤をポリオールなどの高粘度の液状物に分散混合したペースト状組成物を調製後、このペーストをペレット状樹脂に配合する方法などがある。

【0036】

上記の抗菌性樹脂組成物の成形には、各種樹脂の特性に合わせてあらゆる公知の加工技術と機械が使用可能であり、適当な温度または圧力で加熱および加圧ま

たは減圧しながら混合、混入または混練りの方法によって容易に調製することができ、それらの具体的操作は常法により行えば良く、塊状、スポンジ状、フィルム状、シート状、糸状またはパイプ状或いはこれらの複合体など、種々の形態に成形加工できる。

【0037】

この様にして得られた抗菌性製品は、その配合成分である本発明の抗菌剤が優れた抗菌性と耐変色性を有しているため、抗菌剤と樹脂とを混合した時、およびその後の抗菌性樹脂組成物の保存または使用時に劣化することがない。

【0038】

本発明の抗菌剤の使用形態には特に制限はなく、樹脂成形品や高分子化合物に配合することに限定されることはない。防黴性、防藻性および抗菌性が必要とされる用途に応じて適宜他の成分と混合したり、他の材料と複合させることができる。例えば、粉末状、粉末分散液状、粒状、エアゾール状、または液状などの種々の形態で用いることができる。

【0039】

○用途

本発明の抗菌剤は、防カビ、防藻および抗菌性を必要とされる種々の分野、即ち電化製品、台所製品、繊維製品、住宅建材製品、トイレタリー製品、紙製品、玩具、皮革製品、文具およびその他の製品などとして利用することができる。

さらに具体的用途を例示すると、電化製品としては食器洗浄機、食器乾燥機、冷蔵庫、洗濯機、ポット、テレビ、パソコン、ラジカセ、カメラ、ビデオカメラ、浄水器、炊飯器、野菜カッター、レジスター、布団乾燥器、FAX、換気扇、エアコンデショナーなどがあり、台所製品としては、食器、まな板、押し切り、トレー、箸、給茶器、魔法瓶、包丁、おたまの柄、フライ返し、弁当箱、しゃもじ、ボール、水切り籠、三角コーナー、タワシ入れ、ゴミ籠、水切り袋などがある。

【0040】

繊維製品としては、シャワーカーテン、布団綿、エアコンフィルター、パンス、靴下、おしぼり、シーツ、布団カバー、枕、手袋、エプロン、カーテン、オ

ムツ、包帯、マスク、スポーツウェアなどがあり、住宅・建材製品としては、化粧板、壁紙、床板、窓用フィルム、取っ手、カーペット、マット、人工大理石、手摺、目地、タイル、ワックスなどがある。またトイレタリー製品としては、便座、浴槽、タイル、おまる、汚物いれ、トイレブラシ、風呂蓋、軽石、石鹸容器、風呂椅子、衣類籠、シャワー、洗面台などがあり、紙製品としては、包装紙、薬包紙、薬箱、スケッチブック、カルテ、ノート、折り紙などがあり、玩具としては、人形、ぬいぐるみ、紙粘土、ブロック、パズルなどがある。

【0041】

さらに皮革製品としては、靴、鞆、ベルト、時計バンドなど、内装品、椅子、グローブ、吊革などがあり、文具としては、ボールペン、シャープペン、鉛筆、消しゴム、クレヨン、用紙、手帳、フレキシブルディスク、定規、ポストイット、ホッチキスなどがある。

その他の製品としてはインソール、化粧容器、タワシ、化粧用パフ、補聴器、楽器、タバコフィルター、掃除用粘着紙シート、吊革握り、スポンジ、キッチンタオル、カード、マイク、理容用品、自販機、カミソリ、電話機、体温計、聴診器、スリッパ、衣装ケース、歯ブラシ、砂場の砂、食品包装フィルム、抗菌スプレー、塗料などがある。

【0042】

○作用

高濃度の ZnO および適量の Ag_2O を含有する本発明のガラス質抗菌剤は高い抗菌効果を有しており、様々な樹脂種類に対応可能な抗菌剤として有用である。特に ZnO は広範囲の樹脂種類に効果を発現するとともに黄色ブドウ球菌に対する効果が発現しやすく、 Ag_2O は、樹脂種類ではオレフィン系樹脂、菌種では大腸菌に特に効果が発現しやすい傾向があり、この両抗菌成分を高濃度で含有することで高い抗菌効果を発現すると考えられる。しかし、数百 kg 以上の商業的な生産を行った場合、亜鉛と銀の含有量およびガラスを形成する他の成分の配合量には制約があり、特定の配合からずれることでガラスが着色してしまう。一方、均一にガラス化するためにガラス骨格形成成分として必要な SiO_2 および B_2O_3 は、配合量が多いと高い抗菌効果の発現を阻害する傾向もある。そこで、

鋭意検討した結果、 SiO_2 および B_2O_3 の配合割合を極力低濃度に抑え、アルカリ土類金属酸化物および Na_2O を適量配合することで高い抗菌効果を有したガラス質抗菌剤を得ることができた。また、ガラス化しにくく還元されやすい Ag_2O を適量ガラス原料配合物に配合するため、これに CeO_2 を使用することで安定してガラス質抗菌剤を得ることができるようになった。

【0043】

【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。なお、表1中の数値は、質量%である。

【0044】

○実施例1および実施例2（ガラス質抗菌剤の調製）

表1に示した実施例1または実施例2の組成からなるガラス原料調合物各々600kgを1100～1300℃で加熱溶融した。溶融後冷却し、得られたガラスをボールミルにて乾式粉碎して平均粒径約9 μm のガラス質抗菌剤粉末を得た。

【0045】

○比較例1～比較例9

比較例1、2、5および6は、表1に示した組成の各原料調合物各々100kgを用いた以外は実施例と同様の製造方法を行いガラス質の粉末を得た。また、比較例3、4、7、8及び9は、表1に示した組成の各原料調合物を用いた以外は実施例と同様の製造方法を行いガラス質の粉末を得た。なお、比較例3および4は、溶融後冷却時にガラスが部分的に薄い黄色に着色し、比較例8および9は、溶融後冷却時にガラス全体が薄い黄色に着色した。着色したガラスは、白色～淡色の樹脂加工製品に使用した場合、樹脂加工製品の色彩を黄色に変化させてしまうため、実際には使用できない場合が多いが、以後の種々の評価は実施した。

【0046】

【表 1】

	Ag ₂ O	ZnO	SiO ₂	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	BaO	Na ₂ O	CeO ₂
実施例1	1.2	48.0	7.5	31.6	-----	5.0	-----	6.3	0.4
実施例2	0.7	43.3	8.0	34.0	-----	3.0	4.0	7.0	-----
比較例1	0.0	49.2	7.5	31.6	-----	5.0	-----	6.3	0.4
比較例2	1.2	37.0	9.5	36.6	-----	5.0	3.0	7.3	0.4
比較例3	1.2	46.9	10.5	31.6	-----	3.5	-----	6.3	-----
比較例4	1.2	48.0	8.5	29.6	-----	6.0	-----	6.3	0.4
比較例5	1.2	48.0	7.5	-----	31.6	5.0	-----	6.3	0.4
比較例6	1.2	42.0	7.5	32.0	-----	5.0	6.0	6.3	-----
比較例7	1.2	48.0	6.4	32.0	-----	3.5	-----	8.9	-----
比較例8	1.2	51.0	6.4	31.6	-----	3.5	-----	6.3	-----
比較例9	2.5	46.7	7.5	31.6	-----	5.0	-----	6.3	0.4

【0047】

○実施例3（試験用成形プレートの調製、着色性、抗菌性試験、耐水性試験）

グラントポリマー株式会社製ポリプロピレン樹脂（グラントポリプロJ707Z）に対し、実施例1、2および比較例1～9で得たガラス質抗菌剤を0.5質量%配合し、名機製作所株式会社製射出成形機M-50AII-DMを用いて成形温度240℃で射出成形し、11cm×11cm×2mmの評価用成形プレート（No.1～11）を作製した。

【0048】

比較のため、ガラスを一切配合せずポリプロピレン樹脂のみで比較用成形プレート（No.ア）を同様に射出成形した。

さらに、同成形プレートの抗菌力（初期抗菌効果および温水浸漬後抗菌効果）を、JIS Z2801に準拠して評価した。抗菌力評価方法の具体的な操作は以下のようなものである。

【0049】

各種樹脂成形プレートを5cm×5cmに切断し、その表面をエタノールで拭いたものを評価用検体とした。被検菌には大腸菌および黄色ブドウ球菌を用い、普通ブイヨン培地を精製水を用いて500分の1に希釈した溶液に菌数が2.5～1.0×10⁵個/mlとなるように調整したものを接種用試験菌液として用いた。接種用試験菌液0.4mlを検体表面に滴下し、その上から4.0cm×4.

0 cmのポリエチレン製フィルムを被せ、表面に一様に接触させ、温度35℃、湿度95RH%で24時間保存した。保存開始から0時間後（接種直後菌数）および24時間保存した後に、菌数測定用培地（SCDLP液体培地）10mlで検体上の生残菌を洗い出し、この洗液について、標準寒天培地を用いる混釈平板培養法（37℃、2日間）により生菌数を測定して、検体1枚当りの生菌数に換算した。上記のようにして得られた抗菌評価結果を、各成形プレートの生菌数の対数値と各樹脂の比較用成形プレートNo.アの生菌数の対数値との差である増減値差で表記し、表2に示した。増減値差は値が大きいほど抗菌効果が高いことを示している。なお、接種直後の菌数は、プレート1枚あたり大腸菌は 2.0×10^5 、黄色ブドウ球菌は 3.7×10^5 であり、比較用成形プレートNo.アの大腸菌および黄色ブドウ球菌の生菌数は各々、 1.5×10^7 、 2.7×10^5 であり、プレートNo.アを50℃のイオン交換水に16時間浸漬処理した後の比較用成形プレートNo.イの大腸菌および黄色ブドウ球菌の生菌数は各々、 1.3×10^7 、 2.6×10^5 であった。

【0050】

○温水処理と、抗菌効果および色調

各々の成形プレートを50℃のイオン交換水に16時間浸漬した。この温水処理後の成形プレートを検体として用い、同様に抗菌力を評価し、この結果を表2に示した。初期効果と比較し、温水浸漬試験後の抗菌効果の低下度合いにより抗菌効果の耐久性を判定することが可能である。また、温水試験後の各成形プレートの色調を目視で観察した。

【0051】

【表 2】

成形プレート No.	ガラス質 抗菌剤の 種類	抗菌力評価				温水試験後の 成形プレート の色調
		初期効果 増減値差		温水浸漬後効果 増減値差		
		大腸菌	黄色ブドウ 球菌	大腸菌	黄色ブドウ 球菌	
1	実施例1	6.2<	4.4<	6.1<	4.4<	無色
2	実施例2	6.2<	4.4<	6.1<	4.4<	無色
3	比較例1	4.1	3.4	0.4	0.7	無色
4	比較例2	5.8	2.1	2.0	0.3	無色
5	比較例3	6.2<	3.7	1.6	1.9	淡黄色
6	比較例4	5.8	1.9	2.4	1.1	淡黄色
7	比較例5	6.2<	4.4<	4.9	2.8	濃黄色
8	比較例6	6.2<	3.8	1.9	0.5	淡黄色
9	比較例7	6.2<	4.2	0.9	0.8	淡黄色
10	比較例8	6.2<	4.4<	2.9	3.8	黄色
11	比較例9	6.2<	4.4<	6.1<	4.4<	黄色

【0052】

本発明の実施例 1 および 2 のガラスからなる抗菌剤を配合した成形プレート（No. 1 および 2）は抗菌性、耐着色性とも優れた性能を有していた。

本発明の抗菌剤に比べ、 Ag_2O を含有しない比較例 1 のガラスからなる抗菌剤を配合した成形プレート（No. 3）は、抗菌効果がやや劣り、特に温水試験後の効果が低下していた。

ZnO 含有量がやや低く SiO_2 と B_2O_3 を多く含有する比較例 2 のガラスからなる抗菌剤を配合した成形プレート（No. 4）も抗菌効果がやや劣り、特に黄色ブドウ球菌に対する初期抗菌効果および温水試験後の効果が低下していた。

【0053】

本発明の抗菌剤と比べ、 SiO_2 を多く含有する比較例 3 のガラスからなる抗菌剤を配合した成形プレート（No. 5）は、初期効果はあるものの、温水試験後の抗菌効果の低下が顕著であった。また、温水試験後の成形プレートの色調がやや黄色化していた。

本発明の抗菌剤と比べ、 B_2O_3 がやや少なく含有する比較例 4 のガラスからなる抗菌剤を配合した成形プレート（No. 6）は、抗菌効果がやや低く、特に耐水

試験後の抗菌効果の低下が顕著であった。また、温水試験後の成形プレートの色調がやや黄色化していた。

本発明の抗菌剤と比べ、 P_2O_5 を含有し B_2O_3 を含有しない比較例5のガラスからなる抗菌剤を配合した成形プレート（No. 7）は、抗菌効果は十分あるものの、耐水試験後に成形プレートが黄色化していた。

本発明の抗菌剤と比べ、アルカリ土類金属酸化物または Na_2O を多く含有する比較例6または7のガラスからなる抗菌剤を配合した成形プレート（No. 8または9）は、初期の抗菌効果はあるものの、耐水試験後に抗菌効果が低下し、成形プレートの色調もやや黄色化していた。

本発明の抗菌剤に比べ、 Ag_2O または ZnO 含有量が多く含有する比較例8または9のガラスは着色しており、これらの抗菌剤を配合した成形プレート（No. 10および11）は、抗菌効果十分にあるものの、成形プレートの色調は黄色であった。

【0054】

【発明の効果】

ガラス原料組成を厳密に調整することにより、本発明の銀および亜鉛含有ガラス質抗菌剤が着色無く商業レベルの生産量で製造できるようになった。本発明の抗菌剤は、高い抗菌効果を有しており、様々な樹脂種類に対し抗菌効果を長時間持続させることができるとともに耐着色性も有しているため、広範囲の分野で使用する抗菌剤として極めて有用である。

また、本発明の抗菌剤を樹脂に配合することにより、抗菌性、耐変色性および耐久性に優れた抗菌性樹脂組成物を容易に得ることができる。また、本発明の抗菌剤を含有する抗菌性製品は抗菌性、耐変色性および耐久性に優れたものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【目的】

本発明は、様々な樹脂に配合して高い抗菌性を発揮すると共に耐変色性、耐温水性などにも優れ、商業レベルの生産量で容易に生産できるガラス質抗菌剤を提供することを課題とするものである。更に、当該ガラス質抗菌剤を含有する抗菌性樹脂組成物または抗菌性製品を提供することである。

【構成】

本発明の抗菌剤は、 Ag_2O を0.1～2質量%、 ZnO を40.5～49質量%、 SiO_2 を6～9.5質量%、 B_2O_3 を30.5～39.5質量%、アルカリ土類金属酸化物を2～10質量%、および Na_2O を6～7.5質量%を含有するガラス質抗菌剤であり、これに CeO_2 を5質量%以下含有することもあるガラス質抗菌剤であり、当該ガラス質抗菌剤を含有する抗菌性樹脂組成物または抗菌性製品である。

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届

【あて先】 特許庁長官 殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2003- 16274

【承継人】

【識別番号】 000108661

【氏名又は名称】 タカラストンダード株式会社

【代表者】 渡辺 岳夫

【電話番号】 06-6962-1531

【譲渡人】

【識別番号】 000003034

【氏名又は名称】 東亜合成株式会社

【代表者】 山寺 炳彦

【電話番号】 03-3597-7224

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043432

【納付金額】 4,200円

【提出物件の目録】

【物件名】 譲渡証書 1

【援用の表示】 平成11年特許願第201422号

【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-016274
受付番号	50301113096
書類名	出願人名義変更届
担当官	小島 えみ子 2182
作成日	平成15年10月21日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 7月 3日
【承継人】	
【識別番号】	000108661
【住所又は居所】	大阪府大阪市城東区鳴野東1丁目2番1号
【氏名又は名称】	タカラスタンダード株式会社
【譲渡人】	申請人
【識別番号】	000003034
【住所又は居所】	東京都港区西新橋1丁目14番1号
【氏名又は名称】	東亜合成株式会社

特願 2 0 0 3 - 0 1 6 2 7 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 0 3 4]

1. 変更年月日	1 9 9 4 年 7 月 1 4 日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都港区西新橋 1 丁目 1 4 番 1 号
氏 名	東亞合成株式会社

特願 2003-016274

ページ： 2/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000108661]

1. 変更年月日

1990年 8月31日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市城東区鳴野東1丁目2番1号

氏 名

タカラスタンダード株式会社